

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

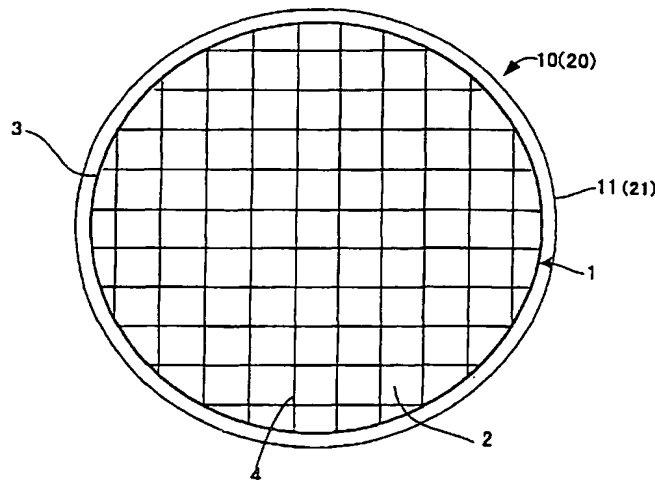
(10) 国際公開番号
WO 03/091182 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/195, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- B28B 11/04, B01J 35/04, B01D 39/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04623
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 中村 知雄 (NAKAMURA, Tomoo) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- 特願2002-126576 2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002) JP
- 特願2002-321079 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE PRODUCING METHOD, AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体



(57) Abstract: A method of producing a honeycomb structure (20) comprising the steps of disposing an outer wall material (11) on the outer peripheral surface (3) of a cell structure (1) consisting of a plurality of cells (2) serving as fluid flow channels to produce an outer wall material disposition cell structure (10), and firing the outer wall material disposition cell structure (10), wherein an outer wall material disposition cell structure (10), in which the absolute value of the difference between the volumetric shrinkage percentage (firing shrinkage percentage) before and after the firing of the cell structure (1) and the firing shrinkage percentage of the outer wall material (11) is not more than 0.5%, is prepared and fired. A honeycomb structure producing method comprising the steps of disposing an outer wall material on an outer peripheral surface, and firing the structure, wherein the outer wall hardly cracks during firing, and a high-strength, large-sized honeycomb structure can be produced; and a high-strength, large-sized honeycomb structure whose outer wall hardly cracks.

(57) 要約: 流体の流路となる複数のセル 2 からなるセル構造体 1 の外周面 3 に、外壁用材料 11 を配設して、外壁用材料配設セル構造体 10 を作製し、外壁用材料配設セル構造体 10 を焼成するハニカム構

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

造体20の製造方法において、セル構造体1の焼成前後の体積収縮の割合（焼成収縮率）と、外壁用材料11の焼成収縮率との差の絶対値が0.5%以下となる、外壁用材料配設セル構造体10を作製して焼成する。外周面に外壁を配設して焼成するハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供する。

明 細 書

ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

技術分野

本発明は、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び高強度で大型のハニカム構造体に関する。

背景技術

自動車の排ガスや廃棄物の焼却時に発生する焼却排ガス等に含有される、塵やその他の粒子状物質を捕集し、更には上記排ガス中の NO_x 、 CO 及び HC 等を、担持した触媒により浄化するため、又は各種鉱工業における製造工程から排出される高温排ガスを浄化するために、セラミックスからなるハニカム構造体が使用されている。ハニカム構造体は、例えば隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通セルを有するとともに、この流通セルの隔壁が濾過能を有し、所定の流通セルについては一方の端部を目封じし、残余の流通セルについては他方の端部を目封じしてなり、含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するように形成された構造体である。また、流通セルの隔壁表面及び／又は隔壁内部に触媒を担持させることにより、排ガス中の NO_x 、 CO 及び HC 等を浄化することができる。

近年は、特にディーゼルエンジン車の排ガスを浄化するために、ハニカム構造体が好適に使用されている。ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のためには、 NO_x 、 CO 及び HC 等を吸着・浄化すると同時に、排出される微粒子（パティキュレート）を捕集する必要があるため、触媒を担持した微粒子除去フィルター（DPF：ディーゼル パティキュレート フィルター）としてハニカム構造体を使用される。また、端面を封止していないハニカム構造体も、触媒担体として、ディーゼルエンジン車に使用されている。ディーゼルエンジンはトラックやバス等の大型車両に搭載されるため、排気量が大きいため、ハニカム構造体も大型化する必要があった。

しかし、ハニカム構造体を大型化すると、機械的強度が低下するため、使用時

に、容易に変形、破損等が発生するようになるため、補強手段が必要であった。補強手段としては、ハニカム構造体の外周面に外壁を配設する方法があるが、大型化に十分耐え得る方法がなかった。例えば、ハニカム構造体に外周壁を設けて焼成する方法が開示されているが、外周壁の焼成前後の寸法収縮の割合（焼成収縮率）と、その内側のセル構造体（セラミックハニカム体）の体積収縮の割合（焼成収縮率）との差について考慮されていないため、大型化すると、焼成時に上記焼成前後の寸法収縮の割合の差により歪みが大きくなり易くなり、破損するという問題があった（例えば、実公平7-183号公報参照）。

また、ハニカム構造体に外周壁を設けて機械的強度を高くしようとする方法が開示されている（例えば、特許第2604876号公報参照）。しかし、この方法では、外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体（コーディエライトハニカム）より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。更に、コージェライト（コーディエライト）粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカコロイダルアルミナにて外周をコートされたセラミックハニカム構造体が開示されている（例えば、特許第2613729号公報参照）。しかし、このセラミックハニカム構造体は外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体（コーディエライトハニカム）より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、外周面に外壁用材料を配設して焼成することにより外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法と、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体を提供される。

〔１〕 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体の外周面に、焼成されて外壁となる外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、作製された前記外壁用材料配設セル構造体を焼成して前記セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が 0.5% 以下となるような組み合わせのものをを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

〔２〕 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである〔１〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔３〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する〔１〕又は〔２〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔４〕 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔５〕 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔６〕 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔７〕 焼成されて主成分がコーディエライトの前記外壁となる、前記外壁用材

料を配設する〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔８〕 前記外壁用材料として、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合したものを、前記セル構造体の外周面に配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成することにより、前記外壁の主成分をコーディエライトとした前記ハニカム構造体を得る〔７〕に記載のハニカム構造体の製造方法。

〔９〕 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して１～１５質量％の石英粉末を含有させる〔６〕～〔８〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔１０〕 前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、０．３％以下となるような組み合わせのものをを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成する〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔１１〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔１２〕 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を１５０mm以上とする〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔１３〕 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成する〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔１４〕 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成する〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のハニカム構

造体の製造方法。

〔15〕 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔16〕 前記ハニカム構造体の前記外壁の表面を表面加工する〔1〕～〔15〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔17〕 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差を1mm以下とする〔1〕～〔16〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔18〕 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料としてカオリンを使用し、前記外壁用材料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とする〔1〕～〔17〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

〔19〕 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、その外周面に配設された焼成されて外壁となる外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる、セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体において、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.5%以下であることを特徴とするハニカム構造体。

〔20〕 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである〔19〕に記載のハニカム構造体。

〔21〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である〔19〕又は〔20〕に記載のハニカム構造体。

〔22〕 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである〔19〕～〔21〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔23〕 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体と、その外

周面に配設された前記外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる〔19〕～〔22〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔24〕 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる〔19〕～〔22〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔25〕 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである〔19〕～〔24〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔26〕 前記セル構造体と、その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合した前記外壁用材料と、からなる前記外壁用材料配設セル構造体が焼成されることにより、前記外壁の主成分がコーディエライト化されてなる〔25〕に記載のハニカム構造体。

〔27〕 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して1～15質量%の石英粉末が含有される〔24〕～〔26〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔28〕 前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となる前記外壁用材料配設セル構造体を作製してなる〔19〕～〔27〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔29〕 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である〔19〕～〔28〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔30〕 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、前記セル構造体の最大径が150mm以上である〔19〕～〔29〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔31〕 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成されてなる〔19〕～〔30〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔32〕 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成されてなる〔19〕～〔30〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔33〕 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する〔19〕～〔30〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔34〕 前記セル構造体の外周面に外壁が配設されたハニカム構造体の、前記外壁の表面が表面加工されてなる〔19〕～〔33〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔35〕 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差が1mm以下である〔19〕～〔34〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

〔36〕 前記セル構造体及び前記外壁中に、カオリンが含有され、前記外壁に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体に含有されるカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下である〔19〕～〔35〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のハニカム構造体の製造方法の一の実施の形態において、中間段階で作製されるセル構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図2は、本発明のハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図3は、本発明のハニカム構造体の製造方法の他の実施の形態において、中間段階で作製されるセル構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体によれば、セル構造体の外周面に外壁用材料を配設した外壁用材料が配設されたセル構造体を焼成して

ハニカム構造体を製造し、セル構造体と外壁用材料のそれぞれの焼成前後の寸法収縮の割合の差の絶対値を0.5%以下としたため、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができ、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することができる。

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明のセル構造体の製造方法の一の実施の形態は、まず一般的な押出成形法により、円筒状のセル構造体1を作製し、乾燥させる。図1は、本発明のハニカム構造体の製造方法において中間段階で作製されるセル構造体1を、中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。セル構造体1は、隔壁4により仕切られた（区画形成された）中心軸方向に貫通する多数のセル2からなり、最外周に位置するセルの外側に外周壁5が形成されている。そして、外周壁5の表面がセル構造体1の外周面3となっている。

次に、得られたセル構造体1の外周面3に、焼成されて外壁となる外壁用材料（外壁形成用スラリー）を塗布することにより、図2に示すように外壁用材料11を配設して、外壁用材料配設セル構造体10を作製し、更に、得られた外壁用材料配設セル構造体10を焼成することにより、セル構造体1の外周面に外壁21が配設されたハニカム構造体20を作製する。

焼成条件は、1410～1430℃で3～7時間保持する。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1及び外壁用材料11として、セル構造体1の焼成後における寸法の収縮量の、セル構造体1の焼成前の寸法に対する割合（以下、セル構造体1の焼成収縮率という）と、外壁用材料11の焼成後における寸法の収縮量の、外壁用材料11の焼成前の寸法に対する割合（以下、外壁用材料11の焼成収縮率という）との差の絶対値が0.5%以下となるような組み合わせのものをを用いており、好ましくは0.3%以下である。0.5%より大きいと、セル構造体1の焼成収縮率と外壁用材料11の焼成収縮率との差の絶対値が大きいため、焼成時（後）に外壁21にクラッ

クが入るため好ましくない。ここで、セル構造体 1 の焼成収縮率は、セル構造体 1 の焼成前の寸法から、セル構造体 1 の焼成後の寸法を差し引き、差し引いて得られた値をセル構造体 1 の焼成前の寸法で除することにより得られた値であり、式で示すと下記式 (1) のようになる。

$$\begin{aligned} & (\text{セル構造体 1 の焼成収縮率}) (\%) = 100 \times \left((\text{セル構造体 1 の焼成前の寸法}) - (\text{セル構造体 1 の焼成後の寸法}) \right) / (\text{セル構造体 1 の焼成前の寸法}) \\ & \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

セル構造体 1 の焼成前後の寸法は、例えば、円筒の場合は円の直径を測定することにより得られる。また、外壁用材料 11 の焼成収縮率は、外壁用材料 11 をセル構造体 1 の外周面に配設せずに、外壁用材料 11 だけを焼成することにより測定される。例えば、外壁用材料で、50mm×50mm×5mm程度の板を形成し、その焼成前後の寸法を測定する。外壁用材料 11 の焼成収縮率の解析は上記式 (1) の「セル構造体 1」を「外壁用材料 11」に置き換えた式により行う。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体 20 は、その焼成後のセル構造体 1 の熱膨張係数と外壁 21 の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。 $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ より大きいと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が低下し、熱サイクルでクラックが生じることがある。

熱膨張係数の測定は、40℃から800℃の寸法変化 ΔL を測定した。熱膨張係数は、寸法変化 ΔL を、40℃における試料寸法 L 及び温度(800℃−40℃)で除して得られる値であり、式で示すと下記式 (2) のようになる。

$$\text{熱膨張係数} (/ ^\circ\text{C}) = \Delta L / (L \times 760) \dots \dots \dots (2)$$

焼成後のセル構造体 1 及び外壁 21 は、主成分がセラミックスであることが好ましく、更に好ましくはコーディエライトである。特に、外壁 21 については、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合し、それを外壁用材料 11 に含有させ、その外壁用材料 11 をセル構造体 1 の外周面 3 に塗布 (配設)

することにより、外壁用材料配設セル構造体 10 を作製し、外壁用材料配設セル構造体 10 を焼成することにより、焼成後の外壁 21 の主成分をコーディエライトとすることが好ましい。また、セル構造体を予め焼成しておき、その焼成したセル構造体の外周面に外壁用材料を配設する場合、外壁用材料に、石英粉末を外壁用材料全体に対して 1 ～ 15 質量%用いる（含有させる）ことが、セル構造体と外壁用材料との焼成収縮率の差の絶対値を 0.5%以下にできるため好ましい。

セル構造体 1、外壁用材料配設セル構造体 10 及びハニカム構造体 20 は、いずれもセル 2 の中心軸と同方向の中心軸を有する筒状であることが好ましく、それぞれの中心軸に垂直な平面で切断したときの断面形状は、特に限定されるものではなく、円形、楕円（長円）形や、正方形、長方形等の多角形、その他不定形である。

外壁 21 の厚さは、0.5 ～ 2.0 mm が好ましい。0.5 mm より小さいと、外壁 21 が薄くなるため、ハニカム構造体の強度の維持が難しくなることがある。2.0 mm より大きいと外壁 21 内での温度勾配が付き易くなるため、耐熱衝撃性が低下することがある。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体 20 は、焼成後のセル構造体 1 が、中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径が 150 mm 以上である場合に好適に使用される。セル構造体 1 の外周面 3 に本実施の形態で使用される外壁用材料 11 を配設し、焼成したため、高強度であり、焼成時に外壁にクラックが入り難いため、大型のハニカム構造体に好適に使用されるのである。セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径とは、セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で（中心軸に沿って形成される任意の断面の中で）、その径が最大になるような断面のその径（最大径）をいう。断面形状が円の場合は円の直径、断面形状が楕円、長円の場合は長軸の長さ、多角形の場合は最も長い対角線の長さ、その他不定形状の場合は、断面形状の外周上の 2 点をとったときに、その 2 点間の距離が最も長くなる部分（2 点間）の長さ（その 2 点間の距離）である。本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られた

ハニカム構造体である。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体 1 の原料及び外壁用材料 1 1 としてカオリンを使用し、外壁用材料 1 1 に使用するカオリンの平均粒子径を、セル構造体 1 の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とすることが好ましい。一般に、コーディエライトハニカムは、押し出し成形することにより、原料中のカオリン、タルク等の板状粒子が配向することにより、焼成後のコーディエライト結晶も配向し、低熱膨張係数を示すことが知られている。しかしながら、外壁用材料（外壁形成用スラリー）をコートするような場合は、原料（材料）粒子が配向しないため、焼成後、カオリン、タルク等の板状粒子を原料とし押し出し成形したハニカム（セル構造体）のような低熱膨張係数を得ることは困難であった。しかし、微粒のカオリンを原料に用いると、マイクロクラックが発生し、熱膨張係数を小さくすることができる。そこで、セル構造体 1 の原料及び外壁用材料 1 1 としてカオリンを使用し、外壁用材料 1 1 に使用するカオリンの平均粒子径は、セル構造体 1 の原料に使用するカオリンの平均粒子径の $1/10$ 以上 $1/2$ 以下にすることにより、外壁 2 1 の熱膨張係数を低下させ、セル構造体 1 と外壁 2 1 との熱膨張係数の差の絶対値を小さくでき、耐熱衝撃性を向上できる。カオリンの平均粒子径が $1/10$ 以下の場合は、焼成収縮率の上昇を招き、焼成で外壁 2 1 にクラックが発生する。ここで、カオリンの平均粒子径は、レーザー回折法で測定する堀場製作所製 LA-910 を用いて測定した。また、得られたハニカム構造体 2 0 の、外壁 2 1 に含まれるカオリンの平均粒子径は、焼成後のセル構造体 1 に含まれるカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下であることが、耐熱衝撃性を向上させるために好ましい。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体 1 として、未焼成のものをを用いて、その外周面 3 に外壁用材料 1 1 を配設してもよいし、予め焼成したものをを用いて、その外周面 3 に外壁用材料 1 1 を配設してもよい。

未焼成のセル構造体 1 を使用した場合には、未焼成のセル構造体 1 の外周面 3 に外壁用材料 1 1 を配設して外壁用材料配設セル構造体 1 0 を作製し、外壁用材料配設セル構造体 1 0 を焼成してハニカム構造体 2 0 を作製する。この場合、セ

ル構造体 1 を予め焼成するための工程を省略できるため、生産効率を向上させることができる。

また、セル構造体 1 を予め焼成しておいた場合は、焼成したセル構造体 1 の外周面 3 に外壁用材料 1 1 を配設して外壁用材料配設セル構造体 1 0 を作製し、外壁用材料配設セル構造体 1 0 を焼成してハニカム構造体 2 0 を作製する。このとき、外壁用材料 1 1 中に、外壁用材料 1 1 全体に対して 1 ～ 1 5 質量%の石英粉末を含有させることが好ましい。予め焼成したセル構造体 1 に外壁用材料を配設して焼成する場合、セル構造体 1 は、一度焼成してあるため、二度目の焼成ではほとんど寸法収縮しないが、外壁用材料中に、石英粉末を 1 ～ 1 5 質量%配合すると、外壁用材料の焼成収縮率を抑えることができるため、セル構造体 1 と外壁用材料との焼成収縮率の差の絶対値を小さくでき、焼成時に外壁にクラックが発生し難いハニカム構造体を得ることができる。石英を 1 5 %より多く用いると外壁用材料の熱膨張係数が上昇し、耐熱衝撃性に劣り、熱サイクルでクラックが生じ易くなる。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、外壁用材料配設セル構造体 1 0 を焼成して、セル構造体 1 に外壁 2 1 が配設されたハニカム構造体を作製し、その外壁 2 1 を表面加工することにより、所定形状のハニカム構造体 2 0 にすることが好ましい。表面加工することにより、より寸法精度の高いハニカム構造体に仕上げることができる。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法において、ハニカム構造体が円筒状であり、その最大直径と最小直径の差を 1 mm以下とすることが好ましい。1 mmより大きいとキャニングする時の面圧が不均一になりキャニングで破損することがある。ここで、円筒状のハニカム構造体の最大直径とは、ハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で（円筒の中心軸に沿って形成される任意の断面の中で）、その直径が最大になるような断面のその直径（最大直径）をいう。また、円筒状のハニカム構造体の最小直径とは、ハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で（円筒の中心軸に沿って形成される任意の断面の中で）、その直径が最小になるような断面のその直径（最小直径）をいう。

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、図 1 に示すように、セル構造体 1 の外周面 3 を、複数のセル 2 の中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁 5 の表面から形成している。このように、外周壁 5 を形成することにより、外周壁 5 を精度良く所定形状に形成することができるため、外壁 2 1 を配設したときのハニカム構造体の形状を高精度で形成することができる。

本発明の他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、中間段階で作製されるセル構造体 3 1 が、図 3 に示すように、その外周面 3 3 が、複数のセル 3 2 の中で最外周に位置するセル 3 5 の隔壁 3 4 の表面から形成されている。そして、セル構造体 3 1 の外周面 3 3 に外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体（図示せず）を作製し、外壁用材料配設セル構造体を焼成して、ハニカム構造体（図示せず）とする。このように凹凸を有する隔壁 3 4 の表面が、セル構造体 3 1 の外周面 3 3 となり、外壁との接触（接着）面積が大きくなったため、外壁と外周面 3 3 との接着がより強固になり、耐熱衝撃性により優れ、熱サイクルでクラックがより生じ難くなる。セル構造体 3 1 の外周面 3 3 としては、最外周のセルの少なくとも一部が破損して又は少なくとも一部が研削されて、セルの内側の壁面が外部に露出して外周面 3 3 の一部を形成していてもよい。尚、本発明の他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、セル構造体 3 1 の形状が、図 1 に示すセル構造体 1 の形状と異なる以外は、本発明の一の実施の形態のハニカム構造体の製造方法と同様である。

また、本発明の更に他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、外周壁の少なくとも一部を研削して形成してもよい。そして、そのセル構造体の外周面（研削の結果、隔壁が外周に露出した部分）に外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、その外壁用材料配設セル構造体を焼成して、ハニカム構造体としてもよい。このように、セル構造体の外周壁を研削したため、凹凸を有する隔壁が外周に露出し、隔壁の表面がセル構造体の外周面となり、外壁との接触（接着）面積が大きくなる。そのため、外壁と外周面（研削の結果、隔壁が外周に露出した部分）との接着面でより強固に接着され、耐熱衝撃性により優れ、熱

サイクルでクラックがより生じ難くなる。尚、本発明の更に他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、セル構造体の形状が、図1に示すセル構造体1の形状と異なる以外は、本発明の一の実施の形態のハニカム構造体の製造方法と同様である。

本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られたハニカム構造体である。本発明のハニカム構造体の製造方法により作製したため、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を得ることができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

表1に示した無機原料を、表2のIの組成で秤量し、無機原料100質量部に対して、メチルセルロース：4質量部、ラウリン酸カリウム：0.1質量部、水：33質量部を加え、混合、混練し、成形用坏土とし、これを真空土練機にて、円柱状の坏土とし、ラム式押し出し成形機でハニカム（外周壁を有するセル構造体）を成形した。これを誘電乾燥機で乾燥し、熱風乾燥機で完全に乾燥した。これを所定の長さ両端面を切断した。これを最高温度：1425℃で4時間保持し焼成し、コーディエライトを主成分とするセル構造体を得た。所定外径寸法になるように、外周部（外周壁）を研削加工した。このようなセル構造体を10個作製した。次に、表2のA～Jの組成の原料を秤量し、それぞれの組成の原料について、無機原料100質量部に対して、メチルセルロース0.5質量部、分散剤0.3質量部、水44質量部を混合、混練して、各組成の外壁形成用スラリー（外壁用材料）を得た。上記外周部を研削加工したセル構造体の外周面に、上記各組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成した（実施例1～6、実施例9～10、比較例1, 2）。焼成後、実施例1～6及び9～10のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかったが、比較例1、2のハニカム構造体の外壁にはクラックが発生していた。ハニカム構造体の外径は241mm、高さは152mm、リブ厚は150mm、セルピッチは1.27mmであった。外壁形成用スラリーを乾燥、固化して試験片を作製し、得られ

た試験片を用いて焼成収縮率を測定した。また、これを用いて、外壁の40～800℃の熱膨張係数を測定した。更に、得られたハニカム構造体について、以下に示す方法で、熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

(熱サイクル試験方法)

セル構造体に外壁を配設し、焼成して得られたハニカム構造体を600℃の電気炉に2時間保持する。これを20℃の室内に取り出し、2時間保持する。これを10回繰り返した後、外壁にクラックがあるか目視で確認する。

表1に示す無機原料を表2のBの組成で調合し、上記セル構造体と同様の方法で2個のセル構造体を作製し（焼成品B）、表2のE及びBの組成で、上記外壁形成用スラリーを作製する方法で外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体（焼成品B）の外周面に、上記E及びBの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た（実施例7，11）。焼成後、実施例7，11のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

表1に示す原料を表2のIの組成で調合し、焼成しない点を除けば上記セル構造体と同様の方法でセル構造体を作製し（生品I）、表2のBの組成で、外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体（生品I）の外周に、上記Bの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た（実施例8）。焼成後、実施例8のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

(表 1)

	平均粒子径(μm)
タルク	11
仮焼タルク	12
カオリン1	11
カオリン2	5
カオリン3	2
カオリン4	1.2
カオリン5	0.6
仮焼カオリン	2
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	1.5
石英	7
ムライト	9

(表 2)

	タルク	仮焼タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	石英	ムライト
A	20	19	22(2)	21	8	9	1	0
B	20	19	18(2)	17	10	11	5	0
C	20	20	7(2)	6	16	16	15	0
D	20	20	10(2)	9	11	10	10	10
E	20	19	18(3)	17	10	11	5	0
F	20	19	18(4)	17	10	11	5	0
G	20	19	23(2)	22	8	8	0	0
H	20	20	2(2)	1	19	18	20	0
I	20	19	18(1)	17	10	11	5	0
J	20	19	18(5)	17	10	11	5	0

単位: 質量%

カオリンの括弧内の数字はカオリンの銘柄を示す。

(表 3)

	セル構造体	外壁用 材料組成	焼成収縮率(%)			焼成 クラック	熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			熱サイクル 試験 クラック
			セル構造体 (1)	外壁用材料 (2)	(2)-(1)		セル構造体 (3)	外壁 (4)	(4)-(3)	
実施例1	焼成品I	A	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	0.8	0.3	なし
実施例2	焼成品I	B	0.0	0.3	0.3	なし	0.5	1.1	0.6	なし
実施例3	焼成品I	C	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.2	0.7	なし
実施例4	焼成品I	D	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.0	0.5	なし
実施例5	焼成品I	E	0.0	0.4	0.4	なし	0.5	0.9	0.4	なし
実施例6	焼成品I	F	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	0.7	0.2	なし
実施例7	焼成品B	E	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	0.8	0.5	なし
実施例8	生品I	B	0.2	0.3	0.1	なし	0.7	1.1	0.4	なし
実施例9	焼成品I	H	0.0	0.0	0.0	なし	0.5	1.5	1.0	あり
実施例10	焼成品I	I	0.0	0.2	0.2	なし	0.5	1.3	0.8	あり
実施例11	焼成品B	B	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	1.1	0.8	あり
比較例1	焼成品I	G	0.0	0.8	0.8	あり	0.5	0.8	0.3	なし
比較例2	焼成品I	J	0.0	0.6	0.6	あり	0.5	0.6	0.1	なし

外壁用材料＝外壁形成用スラリー

表 3 より、セル構造体の熱膨張係数と外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるように、セル構造体と外壁とを組み合わせた場合に、熱サイクル試験においてクラックが発生し難くなることがわかる。

産業上の利用可能性

上述したように、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができる。本発明のハニカム構造体によれば、高強度化及び大型化しても、外壁にクラックが発生し難くすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体の外周面に、焼成されて外壁となる外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、作製された前記外壁用材料配設セル構造体を焼成して前記セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、

前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が0.5%以下となるような組み合わせのものをを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

2. 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。

3. 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。

4. 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

5. 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

6. 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

7. 焼成されて主成分がコーディエライトの前記外壁となる、前記外壁用材料

を配設する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

8. 前記外壁用材料として、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合したものを、前記セル構造体の外周面に配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成することにより、前記外壁の主成分をコーディエライトとした前記ハニカム構造体を得る請求項 7 に記載のハニカム構造体の製造方法。

9. 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して 1 ～ 15 質量%の石英粉末を含有させる請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

10. 前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となるような組み合わせのものをを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

11. 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

12. 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を 150 mm以上とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

13. 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成する請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

14. 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成する請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

15. 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなり、その複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する請求項1～12のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

16. 前記ハニカム構造体の前記外壁の表面を表面加工する請求項1～15のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

17. 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差を1mm以下とする請求項1～16のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

18. 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料としてカオリンを使用し、前記外壁用材料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下とする請求項1～17のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

19. 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、その外周面に配設された焼成されて外壁となる外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる、セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体において、

前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.5%以下であることを特徴とするハニカム構造体。

20. 前記セル構造体及び／又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項19に記載のハニカム構造体。

21. 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項19又は20に記載のハニカム構造体。

22. 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである請求項19～21のいずれかに記載のハニカム構造体。

23. 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体と、その外周

面に配設された前記外壁用材料とからなる、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる請求項 19～22 のいずれかに記載のハニカム構造体。

24. 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁用材料とからなる、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる請求項 19～22 のいずれかに記載のハニカム構造体。

25. 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである請求項 19～24 のいずれかに記載のハニカム構造体。

26. 前記セル構造体と、その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合した前記外壁用材料と、からなる前記外壁用材料配設セル構造体が焼成されることにより、前記外壁の主成分がコーディエライト化されてなる請求項 25 に記載のハニカム構造体。

27. 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して 1～15 質量%の石英粉末が含有される請求項 24～26 のいずれかに記載のハニカム構造体。

28. 前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となる前記外壁用材料配設セル構造体を作製してなる請求項 19～27 のいずれかに記載のハニカム構造体。

29. 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項 19～28 のいずれかに記載のハニカム構造体。

30. 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、前記セル構造体の最大径が 150 mm 以上である請求項 19～29 のいずれかに記載のハニカム構造体。

31. 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成されてなる請求項 19～30 のいずれかに記載のハニカム構造体。

32. 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成されてなる請求項19～30のいずれかに記載のハニカム構造体。

33. 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなり、その複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する請求項19～30のいずれかに記載のハニカム構造体。

34. 前記セル構造体の外周面に外壁が配設されたハニカム構造体の、前記外壁の表面が表面加工されてなる請求項19～33のいずれかに記載のハニカム構造体。

35. 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状のハニカム構造体の最大直径と最小直径との差が1mm以下である請求項19～34のいずれかに記載のハニカム構造体。

36. 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料中に、カオリンが含有され、前記外壁用材料に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体の原料に含有されるカオリンの平均粒子径の、 $1/10$ 以上 $1/2$ 以下である請求項19～35のいずれかに記載のハニカム構造体。

図 1

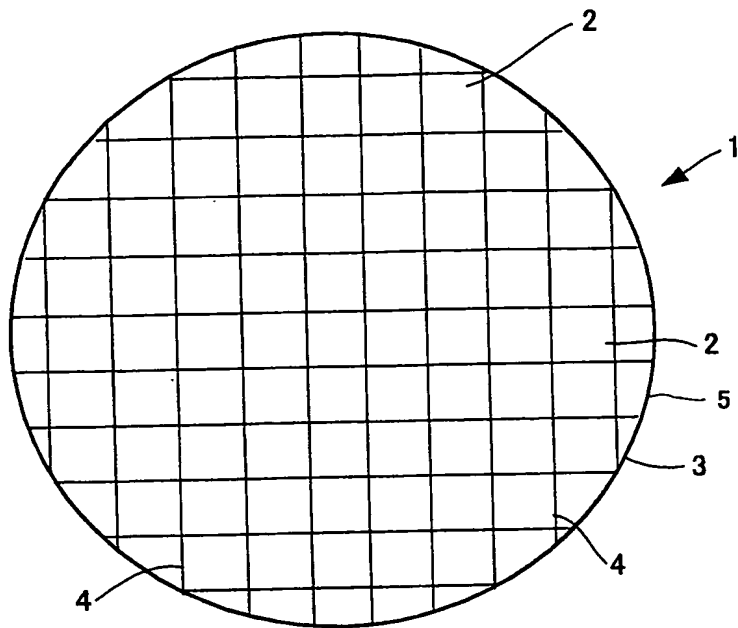
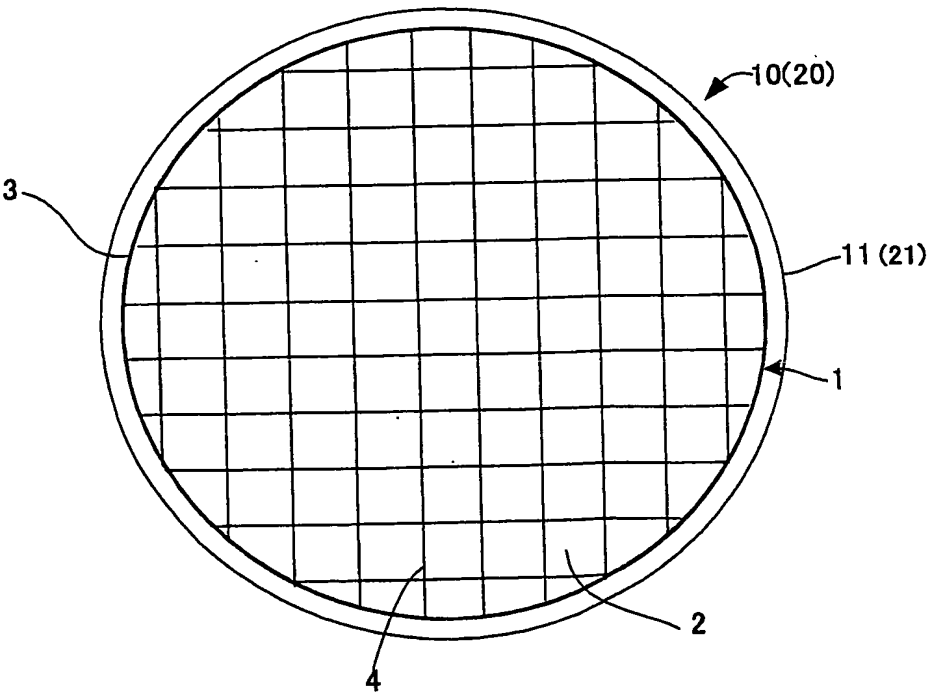
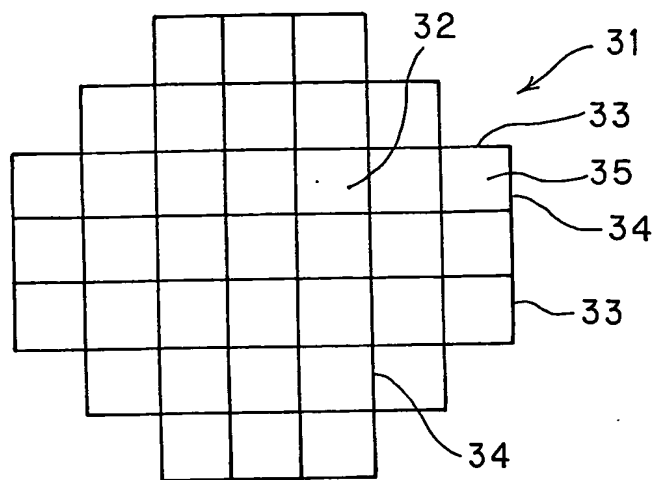


図 2



2 / 2

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/195, B28B11/04, B01J35/04, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/195, B28B11/04, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/33910 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 25 October, 2001 (25.10.01), Full text; all drawings & JP 2001-261428 A Full text; all drawings & EP 1138389 A1	1-4, 6-22, 24-36
X	EP 884459 A2 (CORNING INC.), 16 December, 1998 (16.12.98), Claims 1, 2, 6; example 1 & JP 11-36853 A Claims 1, 2, 6; example 1 & US 6077483 A	1-5, 7-10, 12, 13, 16-23, 25-28, 30, 31, 34-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2003 (22.05.03)Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/195 B28B 11/04 B01J 35/04 B01D 39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/195 B28B 11/04 B01J 35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2001/33910 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 2001. 10. 25, 全文, 全図 &JP 2001-261428 A 全文, 全図 &EP 1138389 A1	1-4, 6-22, 24-36
X	EP 884459 A2 (CORNING INCORPORATED) 1998. 12. 16, 請求項1, 2, 6, 実施例1 &JP 11-36853 A, 請求項1, 2, 6, 実施例1 &US 6077483 A	1-5, 7-10, 12, 13, 16-23, 25-28, 30, 31, 34-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791